#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

#### (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 21. Oktober 2004 (21.10.2004)

**PCT** 

## (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/090513 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:

- - -

GESELLSCHAFT FÜR MESS- UND REGELTECH-NIK MBH + CO. KG [DE/DE]; Dieselstrasse 24, 70839 Gerlingen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

8. April 2004 (08.04.2004)

PCT/EP2004/003826

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

G01N 21/31

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10316685.8 10. April 2003 (10.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ENDRESS+HAUSER CONDUCTA

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEUERWALD, Ralf [DE/DE]; Wiesenstrasse 27, 73642 Welzheim (DE). KNÖDLER, Matthias [DE/DE]; Hintere Strasse 32, 70734 Fellbach (DE).

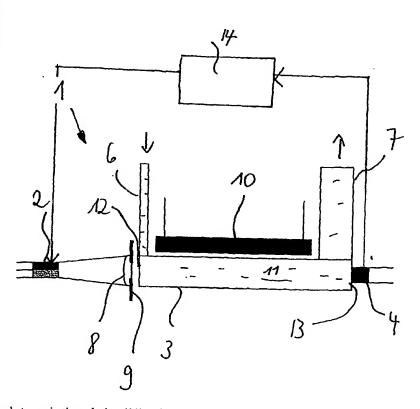
(74) Anwalt: ANDRES, Angelika; c/o Endress + Hauser (DE) Holding GmbH, PatServe, Colmarer Strasse 6, 79576 Weil am Rhein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE FOR PHOTOMETRICALLY MEASURING THE CONCENTRATION OF A CHEMICAL SUBSTANCE IN A SOLUTION TO BE MEASURED

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR PHOTOMETRISCHEN MESSUNG DER KONZENTRATION EINER CHEMISCHEN SUBSTANZ IN EINER MESSLÖSUNG



(57) Abstract: The invention relates to a device for photometrically measuring the concentration of a chemical substance in a solution (11) to be measured. To this end, a cuvette (3) is provided, inside of which the solution (11) to be measured is located. This cuvette (3) is permeable to electromagnetic radiation at least in predetermined areas (12, 13). An emitting unit (2) is provided that generates electromagnetic radiation in at least two wavelength ranges and emits it into the cuvette (3). The electromagnetic radiation in a first wavelength range serves measuring purposes, and the electromagnetic radiation in a second wavelength range is used for reference purposes. The electromagnetic radiation in a both wavelength ranges takes the same path through the cuvette (3) and the solution (11) to be measured. At least one detector unit (4) is provided that is arranged in such a manner that it receives, in at least two wavelength ranges, electromagnetic radiation after passing through the solution (11) to be measured. A control/evaluating unit (14) is provided that determines the concentration of at least one chemical

substance in the solution (11) to be measured by using the electromagnetic radiation detected in both wavelength ranges.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

#### WO 2004/090513 A1

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

1 (1811) 1 (1811) 1 (1811) 1 (1811) 1 (1811) 1 (1811) 1 (1811) 1 (1811) 1 (1811) 1 (1811) 1 (1811) 1 (1811) 1

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f\u00fcr \u00e4nderungen der Anspr\u00fcche geltenden Frist; Ver\u00f6ffentlichung wird wiederholt, falls \u00e4nderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

<sup>(57)</sup> Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur photometrischen Messung der Konzentration einer chemischen Substanz in einer Meßlösung (11), wobei eine Küvette (3) vorgesehen ist, in der sich die Meßlösung (11) befindet, wobei die Küvette (3) zumindest in vorgegebenen Bereichen (12, 13) für elektromagnetische Strahlung durchlässig ist, wobei eine Sendeeinheit (2) vorgesehen ist, die in zumindest zwei Wellenlängenbereichen elektro-magnetische Strahlung erzeugt und in die Küvette (3) abstrahlt, wobei die elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellenlängenbereich zu Meßzwecken dient und wobei die elektromagnetische Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich zu Referenzzwecken herangezogen wird, und wobei die elektromangetische Strahlung in den beiden Wellenlängen-bereichen denselben Weg durch die Küvette (3) und die Meßlösung (11) nimmt, wobei zumindest eine Detektoreinheit (4) vorgesehen ist, die so angeordnet ist, daß sie die elektromagnetische Strahlung nach Durchgang durch die Meßlösung (11) in den zumindest zwei Wellenlängenbereichen empfängt, und wobei eine Regel-/Auswerteeinheit (14) vorgesehen ist, die anhand der in beiden Wellenlängenbereichen detektierten elektromagnetischen Strahlung die Konzentration von zumindest einer chemischen Substanz in der Meßlösung (11) bestimmt.

WO 2004/090513 PCT/EP2004/003826

# Vorrichtung zur photometrischen Messung der Konzentration einer chemischen Substanz in einer Meßlösung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur photometrischen Messung der Konzentration von zumindest einer chemischen Substanz in einer Meßlösung. Bei der Meßlösung kann es sich um eine wässrige Lösung oder um eine Suspension handeln. Prinzipiell kann die Erfindung zur Detektion jeder beliebigen gelösten Substanz verwendet werden, die sich über ein photometrisches Meßverfahren nachweisen läßt. Naßchemisch lassen sich z.B. die folgenden Substanzen bestimmen: Aluminium, Ammonium, Calcium, Chlor, Chrom, Eisen, Hydrazin, Mangan, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat und Sulfid. Ebenso läßt sich die Härte einer wässrigen Lösung bestimmen. Die Arbeitsweise eines Photometers beruht auf dem Lambert-Beerschen Gesetz.

Bekannte Online-Systeme zur Nitratmessung oder zur Messung des Gehalts an organischen Substanzen werden übrigens von der Anmelderin unter der Bezeichnung STAMOSENS angeboten und vertrieben.

Aus der DE 199 02 396 C2 ist eine Anordnung zum Messen des Nitratgehalts von Flüssigkeiten bekannt geworden. Bei der bekannten Anordnung wird die Strahlung einer UV-Lichtquelle über zwei gekreuzte Umlenkspiegel anteilig auf zwei in einer Meßküvette verlaufende Meßzweige mit jeweils einem Meßzweig für die UV-Empfangsstrahlung und einem Meßzweig für die IR-

Empfangs-strahlung aufgesplittet. Durch Messung der Nitratkonzentration im Maximum (vorzugsweise bei 214 nm) und im Minimum (vorzugsweise bei 830 nm) der Nitrat-Absorptionskurve wird eine hohe Meßgenauigkeit erreicht, da die Anordnung der beiden Meßzweige mit unterschiedlichen Weglängen (Zweikanalsystem) auf einfache Weise die rechnerische Kompensation von Störeinflüssen wie Trübstoffen, Alterungseffekte der Lichtquelle und

Verschmutzungen der Küvette ermöglicht.

15

35

Bei bekannten photometrischen Meßvorrichtungen wird in Abhängigkeit von der zu messender Substanz entweder eine wellenlängenspezifische LED oder eine breitbandige Lichtquelle eingesetzt. Im Falle der breitbandigen Lichtquelle erfolgt die Selektion der benötigten Wellenlänge durch ein

Interferenzfilter, das entweder nach der Lichtquelle oder vor der Detektoreinheit angeordnet ist. Bei der Detektoreinheit kann es sich um zumindest eine Photodiode, einen Phototransistor oder ein ähnliches photoelektrisches Bauelement handeln.

5

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung vorzuschlagen, mit der die Effektivität der Kompensation von Störgrößen verbessert werden kann.

- Die Aufgabe wird durch eine Vorrichtung gelöst, die die folgenden Komponenten aufweist:
  - eine Küvette, in der sich die Meßlösung befindet, wobei die Küvette zumindest in vorgegebenen Bereichen für elektromagnetische Strahlung durchlässig ist;
- eine Sendeeinheit, die in zumindest zwei Wellenlängenbereichen elektromagnetische Strahlung erzeugt und in die Küvette abstrahlt, wobei die elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellenlängenbereich zu Meßzwecken dient und wobei die elektromagnetische Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich zu Referenzzwecken herangezogen wird und wobei die elektromagnetische Strahlung in beiden Wellenlängenbereichen denselben Weg durch die Küvette und die Meßlösung nimmt;
  - zumindest eine Detektoreinheit, die so angeordnet ist, daß sie die elektromagnetische Strahlung nach Durchgang durch die Meßlösung in den zumindest zwei Wellenlängenbereichen empfängt;
- eine Regel-/Auswerteeinheit, die anhand der in beiden Wellenlängenbereichen detektierten elektromagnetischen Strahlung die Konzentration der chemischen Substanz in der Meßlösung bestimmt.
- Erfindungsgemäß wird von nur einer Lichtquelle die Strahlung in den zumindest zwei benötigten Wellenlängenbereichen bereitstellt. Dies hat den Vorteil, daß der Weg der Strahlung durch die Küvette und ggf. durch die Meßlösung für die Konzentrationsmessung und für die Referenz- bzw. die Kompensationsmessung identisch ist. Insbesondere beeiflussen daher Trübstoffe oder Verschmutzungen in der Meßlösung bzw. in und an der Küvette die Konzentrationsmessung und die Referenzmessung in exakt der gleichen Weise. Die Regel-/Auswerteeinheit berechnet übrigens die

WO 2004/090513 PCT/EP2004/003826 3

Konzentration der Substanz in der Meßlösung bevorzugt anhand der Absorption der Strahlung im Meßzweig und im Referenzzweig in Anlehnung an das Lambert-Beersche Gesetz. Hierbei dient die Referenzmessung der Bestimmung der Anfangsintensität  $I_0$ ; die Konzentrationsmessung ist gleich der Intensität I der Strahlung nach Durchgang durch die Meßlösung.

Als besonders günstig wird die Weiterbildung der erfindungsgemäßen Vorrichtung angesehen, wonach es sich bei der Sendeeinheit um eine zweifarbige Leuchtdiode handelt. Beispielhaft werden LEDs mit den folgenden Wellenlängen für die naßchemische Bestimmung verwendet: 660 nm und 880 nm, 565 nm und 880 nm, 430 nm und 565 nm, 660 nm und 565 nm, 660 nm und 430 nm, 502 nm und 880 nm, 810 nm und 565 nm, 810 nm und 430 nm, 525 nm und 880 nm, 555 nm und 880 nm. Es versteht sich von selbst, daß für die verschiedenen Anwendungen auch andere Wellenlängenbereiche zum Einsatz kommen können. Selbstverständlich können anstelle einer zweifarbigen LED auch drei- oder mehrfarbige LEDs zum Einsatz kommen. Mit einer derartigen Ausgestaltung ist es möglich, die Konzentration von verschiedenen Stubstanzen in einer Meßlösung zu bestimmen und oder zu überwachen.

20

25

35

5

10

15

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind die im wesentlichen sich gegenüberliegende Flächen der Küvette für die von der Sendeeinheit abgestrahlten elektromagnetische Strahlung durchlässig. Bei den sich gegenüberliegenden Flächen kann es sich beispielsweise um die Stirnseiten oder die Längsseiten einer röhrenförmig ausgebildeten Küvette handeln. Als Material für die Küvette kommen beispielsweise Glas oder Kunststoff in Frage. Als vorteilhafte Ausgestaltung wird angesehen, daß die Sendeeinheit und/oder die Empfangseinheit im Bereich der einander gegenüberliegenden Flächen bzw. der Stirnseiten oder der Längsseiten der Küvette angeordnet sind.

30

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung sieht zwischen der Sendeeinheit bzw. der Detektoreinheit und der für die elektromagnetische Strahlung durchlässigen Fläche bzw. Stirnseite oder Längsseite der Küvette eine Blende vor. Die Blende dient zur optischen Abschattung der Randbereiche der Küvette, in denen sich besonders leicht und gerne

WO 2004/090513 PCT/EP2004/003826

Luftbläschen anlagem und/oder an denen die Luftbläschen bevorzugt vorbeiwandern. Weiterhin ist es ab einer gewissen Länge der Küvette vorteilhaft, eine Linse zwecks Folussierung der Strahlung zwischen der Lichtquelle und dem entsprechenden durchlässigen Bereich der Küvette anzuordnen. Eine Linse wird bevorzugt dann zum Einsatz kommen, wenn die optische Weglänge größer ist als 5 mm.

Gemäß einer besonders interessanten und vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist in einem ersten Endbereich der Küvette ein Zulauf und in einem zweiten Endbereich der Küvette ein Auslauf vorgesehen, wobei der Innendurchmesser des Auslaufs größer ist als der Innendurchmesser des Zulaufs. Durch diese Ausgestaltung wird die Luftblasenbildung in der Küvette effektiv verhindert. Diese Ausgestaltung wird bevorzugt eingesetzt, wenn die Probennahme aus einer Druckleitung erfolgt. Im Falle der Probennahme aus einer Druckleitung tritt nämlich verstärkt der Effekt auf, daß die in der Meßlösung enthaltene Luft in der relativ großvolumigen Küvette ausgast. Es hat sich herausgestellt, daß die Luftblasenbildung in der Küvette bereits dann effektiv vermieden wird, wenn der Innendurchmesser des Auslaufs doppelt so groß ist wie der Innendurchmesser des Zulaufs.

20

25

30

35

5

10

15

Eine bevorzugte Weiterbildung der erfindungsgemäßen Vorrichtung sieht vor, daß zumindest die Küvette mit dem Zulauf und dem Auslauf, ggf. mit der Sendeeinheit und der Detektoreinheit, als integrale Meßeinheit ausgestaltet sind. Die Meßeinheit mit Küvette, Zulauf und Auslauf, ggf. Sendeeinheit und Detektoreinheit liegt im wesentlichen in einer Ebene. Entweder können der Zulauf und der Auslauf in Verlängerung der Längsachse der Küvette angeordnet sein, oder der Zulauf und der Auslauf sind in einem rechten Winkel zu der Längsachse der Küvette angeorndet. Als Längsachse der Küvette ist hierbei die Achse definiert, die in Durchflußrichtung der Meßlösung durch die Küvette liegt.

Als besonders günstig ist die Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung zu erachten, wenn die Meßeinheit in der Meßposition derart gegen die horizontale Ebene ausgerichtet ist, daß der auslaufseitige Teil der Meßeinheit höher liegt als der einlaufseitige Teil der Meßeinheit. Vorzugsweise ist die Ebene, in der die Meßeinheit angeordnet ist, um einen Winkel

35

zwischen 5° bis 45° gegen die horizontale Ebene geneigt ist. Hierdurch wird sichergestellt, daß sich in der Küvette kein unerwünschtes Luftvolumen bildet, das die Konzentrationsmessung verfälschen würde.

- Eine alternative Ausgestaltung schlägt vor, daß der Zulauf in einem ersten vorgegebenen Winkel zur Längsachse der Küvette angeordnet ist und daß der Auslauf in einem zweiten vorgegebenen Winkel zur Längsachse der Küvette angeordnet ist. Insbesondere ist auch bei dieser Ausgestaltung der Innendurchmesser des Auslaufs wieder größer als der Innendurchmesser des
   Zulaufs. Allerdings ist es bei dieser Ausgestaltung zwecks Verhinderung der Blasenbildung innerhalb der Küvette auch möglich, daß der Innendurchmesser von Zulauf und Auslauf gleich ist.
- Weiterhin wird vorgeschlagen, daß der Küvette zumindest ein Heizelement zugeordnet ist. Bei dem Heizelement kann es sich um ein resistives Heizelement oder um ein Peltierelement handeln, das direkt oder indirekt in Kontakt mit der Küvette steht. Durch das Heizelement läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Meßlösung verändern.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt:

- Fig. 1: eine erste vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung,
  - Fig. 2: eine zweite vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung,
- Fig. 3: eine erste Ausgestaltung der Küvette,
  - Fig. 4: eine zweite Ausgestaltung der Küvette,
  - Fig. 5: eine dritte Ausgestaltung der Küvette und
  - Fig. 6: eine vierte Ausgestaltung der Küvette.

Fig. 1 zeigt eine erste vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung 1. Bei der Sendeeinheit 2 handelt es sich um eine zweifarbige LED. Die zweifarbige LED dient sowohl zur Konzentrationsmessung als auch zur Referenzmessung. Da der Weg der Strahlung durch die Meßlösung 11, 5 die zu Konzentrationsmeßzwecken und zu Referenzzwecken herangezogen wird, absolut identisch ist, lassen sich die bekannten Störgrößen wie eine Trübung der Meßlösung 11, eine Verschmutzung der Küvette 3 oder ein Alterungseffekt der Sendeeinheit 2 sehr effektiv kompensieren. Die zweifarbige LED wird über die Regel-/Auswerteeinheit 14 derart angesteuert, 10 daß sie abwechselnd die elektromagnetische Strahlung in den beiden Wellenlängenbereichen aussendet. Die Strahlung der zweifarbigen LED wird über die Linse 8 fokussiert. Der Einsatz einer Linse 8 zwecks Bündelung der Meß- und Referenzstrahlung ist immer dann empfehlenswert, wenn die optische Weglänge der Küvette 3 größer ist als 5 mm. Weiterhin ist zwischen 15 der Linse 8 und der strahlungsdurchlässigen Stirnfläche 12 der Küvette 3 eine Blende 9 vorgesehen. Die Blende 9 dient der optischen Abschattung der Randbereiche der Küvette 3. Dies ist insofern wichtig, da sich in diesen Randbereichen besonders leicht und gern Luftbläschen anlagern, bzw. die Luftbläschen wandern in diesen Randbereichen bevorzugt vorbei. 20

Im dargestellten Fall sind die beiden gegenüberliegenden Stirnflächen 12, 13 der Küvette 13 für die Meßstrahlung und die Referenzstrahlung durchlässig. An einer Stirnfläche 12 ist die Sendeeinheit 2 positioniert, an der gegenüberliegenden Stirnfläche 13 ist die Detektoreinheit 4 angeordnet. Die Detektoreinheit 4 bestimmt sowohl die Intensität der Meß- als auch die Intensität der Referenzstrahlung nach Durchgang durch die Meßlösung 11. Anhand der Intensitäts-Meßwerte ermittelt die Regel-/Auswerteeinheit 14 die Konzentration der zu messenden Substanz in der Meßlösung 11. Bevorzugt handelt es sich bei der Detektoreinheit 4 um eine breitbandige Photodiode, die in der Lage ist, die elektromagnetische Strahlung in den unterschiedlichen Wellenlängen-bereichen zu detektieren. Besonders günstig ist es, wenn der Photodiode ein elektronischer Schaltkreis zugeordnet ist. Der elektronische Schaltkreis führt eine Logarithmierung durch, so daß am Ausgang des elektronischen Schaltkreises bzw. der Photodiode ein lineares Ausgangssignal ansteht.

25

30

WO 2004/090513 PCT/EP2004/003826

Bei der in Fig. 1 gezeigten Ausgestaltung sind der Innendurchmesser des Zulaufs 6 und des Auslaufs 7 der Küvette 3 unterschiedlich dimensioniert. Der Innendurchmesser des Auslaufs 7 ist größer als der Innendurchmesser des Zulaufs 6. Hierdurch wird erreicht, daß Luftbläschen, die sich in der Meßlösung 11 befinden, leicht entweichen können. Dies ist insofern wichtig, als Luftbläschen in der Meßlösung 11 die Meßgenauigkeit erheblich beeinträchtigen können. Es hat sich gezeigt, daß das Entweichen der Luftbläschen bereits ausreichend sichergestellt ist, wenn der Innendurchmesser des Auslaufs 7 ca. doppelt so groß ist wie der Innendurchmesser des Zulaufs 6.

Die Meßküvette 3 kann beispielsweise aus Glas oder aus Kunststoff gefertigt sein. Der Küvette 3 ist ein Heizelement 10 zugeordnet. Insbesondere dient das Heizelement 10 dazu, die Reaktionsgeschwindigkeit der Meßlösung 11 zu verringern.

Fig. 2 zeigt eine zweite vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung 1. Bei dieser Ausführung sind zusätzliche Maßnahmen ergriffen worden, die die Bildung von Gasbläschen in der Meßlösung 11 verhindern bzw. das Entweichen von Gasbläschen aus der Meßlösung verbessern sollen. Zumindest die Küvette 3 mit dem Zulauf 6 und Auslauf 7, der Sendeeinheit 2 und der Detektoreinheit 3 bilden eine Meßeinheit. Die Meßeinheit ist so angeordnet, daß der Auslauf 7 der Küvette 3 höher liegt als der Zulauf 7. Die Ebene 16, in der die Meßeinheit angeordnet ist, ist somit um einen Winkel  $\alpha$  gegen die horizontale Ebene 15 geneigt. Hierdurch wird sichergestellt, daß der Innenraum der Küvette 3 stets vollständig mit Meßlösung 11 gefüllt ist.

In Fig. 3 ist übrigens eine Küvette 3 dargestellt, bei der der Zulauf 6 und der Auslauf 7 in Richtung der Längsachse 17 zu finden sind. Auch bei dieser Ausgestaltung der Küvette 3 hat der Auslauf 7 einen größeren Innendurchmesser als der Zulauf. Um die Blasenbildung in dr Küvette 3 noch effektiver zu verhindern, kann auch hier in der Meßposition der Auslauf 7 höher liegen als der Zulauf 6.

5

10

15

20

Eine alternative Ausgestaltung zu der in Fig. 2 gezeigten Anordnung mit der Schrägstellung der Meßanordnung ist in den Figuren Fig.4, Fig. 5 und Fig. 6 zu sehen. Hier sind der Zulauf 6 und der Auslauf 7 in einem vorgegebenen Winkel zur Längsachse 17 der Küvette 3 angeordnet. Entweder sind die Innendurchmesser von Zulauf 6 und Auslauf 7 unterschiedlich dimensioniert (Fig. 5, Fig. 7), oder die Innendurchmesser von Zulauf 6 und Auslauf 7 haben die gleichen Abmessungen (Fig. 5). Ebenso kann die Winkelanordnung von Zulauf 6 und Auslauf 7 unterschiedlich (Fig. 4, Fig. 5) oder gleich (Fig. 6) sein.

## Bezugszeichenliste

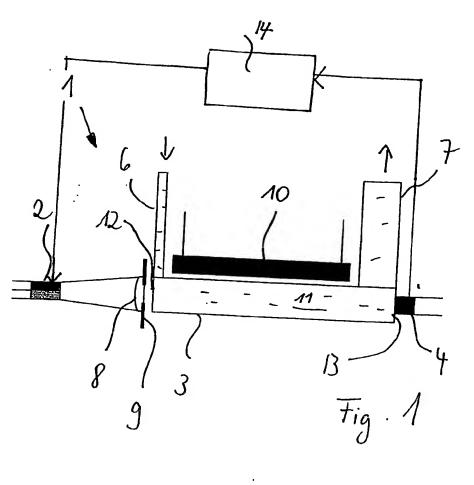
	1	Photometer
5	1	Photometer
	2	Sendeeinheit
	3	Küvette
	4	Empfangseinheit
	5	
10	6	Zulauf
	7	Auslauf
	8	Linse
	9	Blende
	10	Heizeinheit
15	11	Meßlösung
	12	Stirnseite
	13	Stirnseite
	14	Regel-/Auswerteeinheit
	15	Horizontale Ebene
20	16	Ebene, in der die Meßeinheit angeordnet ist
	17	Längsachse
	18	Seitenfläche
	19	Seitenfläche

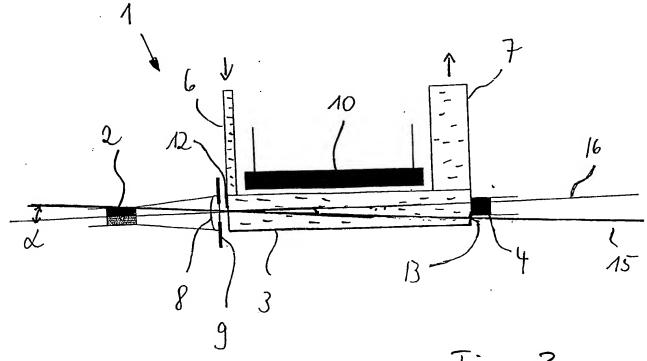
#### Patentansprüche

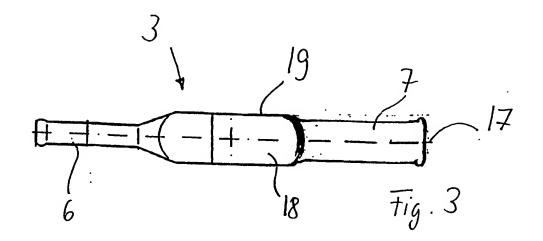
- 1. Vorrichtung zur photometrischen Messung der Konzentration von zumindest einer chemischen Substanz in einer Meßlösung (11), wobei eine Küvette (3) vorgesehen ist, in der sich die Meßlösung (11)
- 5 befindet.
  - wobei die Küvette (3) zumindest in vorgegebenen Bereichen (12, 13) für elektromagnetische Strahlung durchlässig ist,
- wobei eine Sendeeinheit (2) vorgesehen ist, die in zumindest zwei Wellenlängenbereichen elektromagnetische Strahlung erzeugt und in die Küvette (3) 10 abstrahlt, wobei die elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellenlängenbereich zu Meßzwecken dient und wobei die elektromagnetische Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich zu Referenzzwecken herangezogen wird, und wobei die elektromagnetische Strahlung in beiden
- Wellenlängenbereichen denselben Weg durch die Küvette (3) und die 15 Meßlösung nimmt,
  - wobei zumindest eine Detektoreinheit (4) vorgesehen ist, die so angeordnet ist, daß sie die elektromagnetische Strahlung nach Durchgang durch die Meßlösung (11) in den zumindest zwei Wellenlängenbereichen empfängt, und wobei eine Regel-/Auswerteeinheit (14) vorgesehen ist, die anhand der in
  - beiden Wellenlängenbereichen detektierten elektromagnetischen Strahlung die Konzentration der chemischen Substanz in der Meßlösung (11) bestimmt.
  - 2. Vorrichtung nach Anspruch 1,
- wobei im wesentlichen sich gegenüberliegende Flächen (12, 13) der Küvette 25 (3) für die von der Sendeeinheit (2) abgestrahlten elektromagnetische Strahlung durchlässig sind.
  - 3. Vorrichtung nach Anspruch 2,
- wobei es sich bei den gegenüberliegenden Flächen um die Stirnseiten (12, 30 13) oder die Seitenflächen (18, 19) einer röhrenförmig ausgebildeten Küvette (3) handelt.

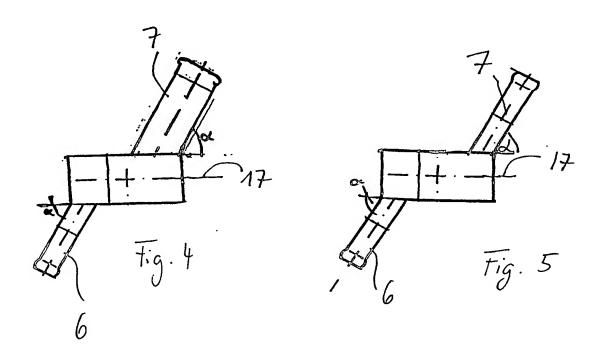
- Vorrichtung nach Anspruch 2 oder 3,
   wobei die Sendeeinheit (2) und/oder die Empfangseinheit (4) im Bereich der einander gegenüberliegenden Flächen bzw. im Bereich der Stirnseiten (12, 13) oder der Seitenflächen (18, 19) der Küvette (3) angeordnet sind.
- 5. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 4, wobei es sich bei der Sendeeinheit (2) um eine mehrfarbige, beispielsweise um eine zweifarbiges Leuchtdiode handelt.
- Vorrichtung nach Anspruch 1oder 3,
   wobei jeweils eine Blende (9) vorgesehen ist, die zwischen der Sendeeinheit
   bzw. der Detektoreinheit (4) und der für die elektromagnetische Strahlung durchlässigen Fläche bzw. Stirnseite (12,13) oder Seitenfläche (18, 19) der Küvette (3) angeordnet ist.
- 7. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei in einem ersten Endbereich der Küvette (3) ein Zulauf (6) vorgesehen ist, wobei in einem zweiten Endbereich der Küvette (3) ein Auslauf (7) vorgesehen ist, und
- wobei der Innendurchmesser des Auslaufs (7) größer ist als der Innendurchmesser des Einlaufs (6).
- Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 7,
  wobei der Zulauf (6) und der Auslauf (7) in Verlängerung der Längsachse (17)
  der Küvette (3) angeordnet sind,
  oder wobei der Zulauf (6) und der Auslauf (7) der Küvette im wesentlichen in
  einem rechten Winkel zur Längsachse (17) der Küvette (3) angeordnet sind.
- 9. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 7,
  wobei der Zulauf (6) in einem ersten vorgegebenen Winkel zur Längsachse (17) der Küvette (3) angeordnet ist und wobei der Auslauf (7) in einem zweiten vorgegebenen Winkel zur Längsachse (17) der Küvette (3) angeordnet ist.

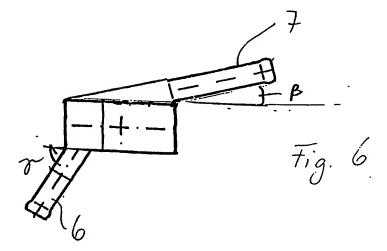
- 10. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 8, wobei zumindest die Küvette (3) mit dem Zulauf (6) und dem Auslauf (7), ggf. der Sendeeinheit (2) und der Detektoreinheit (3) als integrale Meßeinheit ausgestaltet sind.
- 11. Vorrichtung nach Anspruch 1, 8 oder 9,
  wobei die Küvette (3) mit dem Zulauf (6) und dem Auslauf (7), der
  Sendeeinheit (2) und der Detektoreinheit (4) im wesentlichen in einer Ebene
  (15; 16) liegen.
- 12. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8,
  wobei die Meßeinheit in der Meßposition derart gegen die horizontale Ebene (15) geneigt ist, daß der auslaufseitige Teil (7) der Meßeinheit höher liegt als der zulaufseitige Teil (6) der Meßeinheit.
  - 13. Vorrichtung nach Anspruch 12, daß die Ebene (16), in der die Meßeinheit angeordnet ist, um einen Winkel zwischen 5° bis 45° gegen die horizontale Ebene (15) geneigt ist.
  - 14. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei zumindest ein Heizelement (10) vorgesehen ist, über das die Temperatur der Küvette (3) variierbar ist.











## INIERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PC1/EP2004/003826

			PCT/EP2004/003826
A. CLASSI IPC 7	HICATION OF SUBJECT MATTER G01N21/31		
According to	to International Patent Classification (IPC) or to both national class		
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classific	cation symbols)	
TLC '	G01N		
Commental			
Dominion	dion searched other than minimum documentation to the extent the	at such documents are includ	led in the fields searched
Et-t-min d			
EPO-To	tata base consulted during the International search (name of data	base and, where practical, s	earch terms used)
ELO-TII	ternal, WPI Data, PAJ		
		•	
2 2021147			
Category °	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Oalugu.,	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Х	US 2003/025909 A1 (HALLSTADIUS I	HANS)	1-4
Υ	6 February 2003 (2003-02-06) * Absätze '0063!-'0067! und '00	701_{00061.	F 4 Z
·	Abbildung 1 *	/2!="0080!;	5-14
	1		
Υ	WO 96/17243 A (HAZELWOOD STEPHEN	M -CIAMPITT	
	KUGEK (GB); ZYNOCYIE LID (GB))	N , OLEMIT I I	5,6
ļ	6 June 1996 (1996-06-06) * Seite 9, Zeile 16 - Seite 11,	7-47- 00	
	Abbildungen 7 und 8 *	Zelle 30;	
Υ			
<i>.</i>	US 5 073 345 A (SCOTT RAYMOND P 17 December 1991 (1991-12-17)	· ·	7,9-11
i	* Spalte 2, Zeilen 5-41; Abbildu	ung 1 ⇔	
1		-/	
		-/	
]	•		
	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family mer	mbers are listed in annex.
	egories of cited documents:	*T* later document publish	and offer the later of the state of the
Wilbide	nt defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	cited to understand the	ned after the international filing date of in conflict with the application but ne principle or theory underlying the
'E' earlier do	ocument but published on or after the International	"X" document of particular	relevance: the cialmed invention
'L' documen which is	nt which may throw doubts on priority claim(s) or s cited to establish the publication date of another	involve an inventive s	novel or cannot be considered to step when the document is taken alone
Glason	or other special reason (as specified)  nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular cannot be considered	relevance; the claimed invention
Outet Hi	leans .	ments, such combina	d with one or more other such docu- tion being obvious to a person skilled
iaisi iiis	nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	in the art. "&" document member of t	
Date of the a	ctual completion of the international search		International search report
5	August 2004	12/08/200	04
Name and ma	ailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hoogen R	)

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intentional Application No PCI/EP2004/003826

		PCT/EP2004/003826			
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Y	US 3 751 173 A (SANZ M ET AL) 7 August 1973 (1973-08-07) * Spalte 3, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 17; Abbildungen 1-3 *	8-11			
Υ	EP 0 266 769 A (HITACHI LTD) 11 May 1988 (1988-05-11) * Seite 4, Zeilen 1-4; Seite 5, Zeilen 43-48; Abbildungen 3 und 10 *	9–11			
Y	US 6 356 676 B1 (CHRISTENSEN DOUGLAS A ET AL) 12 March 2002 (2002-03-12)  * Spalte 8, Zeilen 32-46; Abbildung 8 *	12,13			
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 November 1999 (1999-11-30) & JP 11 218485 A (SHIMADZU CORP), 10 August 1999 (1999-08-10) abstract	14			
İ					
j					

### **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Intentional Application No PCT/EP2004/003826

Pa	tent document		Publication				1
cited	In search report		date		Patent family member(s)		Publication date
US	2003025909	A1	06-02-2003	SE DE JP	521061 10023000 2000171394	A1	30-09-2003 31-01-2002 23-06-2000
				SE	9804149		02-06-2000
WO	9617243	Α	06-06-1996	AU	3986895	A	19-06-1996
				CA	2205484		06-06-1996
				DE	69520001	D1	01-03-2001
				DE	69520001		13-09-2001
				EP	0795129		17-09-1997
				WO	9617243		06-06-1996
				JP	10510362	T	06-10-1998
US	5073345	Α	17-12-1991	NONE			
US_	3751173	Α	07-08-1973	NONE			
EP	0266769	Α	11-05-1988	DE	3785909	D1	24-06-1993
				DE	3785909	T2	18-11-1993
				EP	0266769	A2	11-05-1988
				JP	1874021		26-09-1994
				JP	5083141		24-11-1993
				JP	63241337		06-10-1988
				US	4823168	Α	18-04-1989
US (	6356676	B1	12-03-2002	US	2002094147		18-07-2002
				AU	2335297		10-10-1997
				CA	2248185		25-09-1997
				EP	0928416		14-07-1999
				JP	2000508062		27-06-2000
				NO	984357		16-11-1998
				WO	9735176		25-09-1997
				US	6108463	A	22-08-2000
JP 1	11218485	Α	10-08-1999	NONE			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionales Aktenzeichen PCT/EP2004/003826

		ł	PCT/EP200	14/003826
A. KLASSI IPK 7	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES G01N21/31			
No ob dos la	A			
B. RECHE	iternationalen Patentkiassifikation (IPK) oder nach der nationalen Ki RCHIERTE GEBIETE	assifikation und der IPK		
Recherchie	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym	hole )		
IPK 7	GOIN	,		
	<u> </u>			
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s	soweil diese unter die rech	erchierten Gebiete	fallen
Während de	er Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (	Name der Datenbank und	evti. verwendete	Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ			
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommer	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	US 2003/025909 A1 (HALLSTADIUS H	ANS)		1–4
Υ	6. Februar 2003 (2003-02-06) * Absätze '0063!-'0067! und '007	21_100061.		F 14
	Abbildung 1 *	2:- 0080!;		5-14
Υ	WO 96/17243 A (HAZELWOOD STEPHEN	·CLAMDITT		F 4
	ROBER (GB): ZYNOCYTE LTD (GR))	, CLAPIT ITT		5,6
	6. Juni 1996 (1996-06-06)			
	<pre>* Seite 9, Zeile 16 - Seite 11, 1 Abbildungen 7 und 8 *</pre>	Zeile 30;		
v				
Υ	US 5 073 345 A (SCOTT RAYMOND P 1 17. Dezember 1991 (1991-12-17)	W ET AL)		7,9-11
	* Spalte 2, Zeilen 5-41; Abbildu	າດ 1 ±		•
		·9 •		
i	•	-/		
]				
X Welte	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Pa	atentfamilie	
	Kalegorien von angegebenen Veröffentlichungen :			
"A" Veröffen	itlichung, die den alfgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist			internationalen Anmeldedatum worden ist und mit der zum Verständnis des der
"E" älteres D	Ookument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben is	egenden Prinzips ( st	oder der ihr zugrundeliegenden
"L" Veröffent	tlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	varii alicii aululululu	uieser veromentiici	tung; die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf
soll ode	er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist Aufo	'Y' Veröffentlichung von h	en berunend betrad Desonderer Redeut	the werden
'O' Veröffen	tlichung, die sich auf eine mündliche Offenbaren-	werden, wenn die Ver	röffentlichung mit e	iner oder mohreren anderen
'P' Veröffen	tlichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	dlese Verbindung für	eser Kategorie in \ einen Fachmann r	Verbindung gebracht wird und nahellegend ist
4011100	bschlusses der internationalen Recherche	*&" Veröffentlichung, die N Absendedatum des in		
				ner chenoench(S
	August 2004	12/08/200	04	
Name und Po	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bedi	lensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nt,			
	Fax: (+31-70) 340-3016	Hoogen, i	R	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In Intionales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003826

0./5: 4:		PCT/EP20	04/003826
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Υ	US 3 751 173 A (SANZ M ET AL) 7. August 1973 (1973-08-07) * Spalte 3, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 17; Abbildungen 1-3 *		8-11
r 	EP 0 266 769 A (HITACHI LTD) 11. Mai 1988 (1988-05-11) * Seite 4, Zeilen 1-4; Seite 5, Zeilen 43-48; Abbildungen 3 und 10 *		9–11
	US 6 356 676 B1 (CHRISTENSEN DOUGLAS A ET AL) 12. März 2002 (2002-03-12)  * Spalte 8, Zeilen 32-46; Abbildung 8 *		12,13
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30. November 1999 (1999-11-30) & JP 11 218485 A (SHIMADZU CORP), 10. August 1999 (1999-08-10) Zusammenfassung		14
	<del></del>		
		:	

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichengen, die zur selben Patentfamilie gehören

In Clionales Aktenzeichen PCT/EP2004/003826

im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokume	nt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003025909	A1	06-02-2003	SE DE JP SE	521061 10023000 2000171394 9804149	A1 A	30-09-2003 31-01-2002 23-06-2000 02-06-2000
WO 9617243	A	06-06-1996	AU CA DE DE EP WO JP	3986895 2205484 69520001 69520001 0795129 9617243 10510362	A1 D1 T2 A1 A1	19-06-1996 06-06-1996 01-03-2001 13-09-2001 17-09-1997 06-06-1996 06-10-1998
US 5073345.	A	17-12-1991	KEIN	JE		
US 3751173	Α	07-08-1973	KEIN	IE		
EP 0266769	A	11-05-1988	DE DE EP JP JP JP	3785909 3785909 0266769 1874021 5083141 63241337 4823168	T2 A2 C B A	24-06-1993 18-11-1993 11-05-1988 26-09-1994 24-11-1993 06-10-1988 18-04-1989
US 6356676	B1	12-03-2002	US AU CA EP JP NO WO US	2002094147 2335297 2248185 0928416 2000508062 984357 9735176 6108463	A A1 A1 T A	18-07-2002 10-10-1997 25-09-1997 14-07-1999 27-06-2000 16-11-1998 25-09-1997 22-08-2000
JP 11218485	A	10-08-1999	KEIN	IE		